



TITLE:

低温の物理 : 超伝導と超流動(第  
44回 物性若手夏の学校(1999年度  
) , 講義ノート)

AUTHOR(S):

長岡, 洋介

---

CITATION:

長岡, 洋介. 低温の物理 : 超伝導と超流動(第44回 物性若手夏の学校  
(1999年度), 講義ノート). 物性研究 1999, 73(2): 189-215

ISSUE DATE:

1999-11-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/96746>

RIGHT:

# 低温の物理—超伝導と超流動

長岡 洋介 (関西大学工学部)

## 1 低温とは何か

温度を下げることは、熱力学的にはエントロピーの減少を意味する。熱力学の第三法則は絶対0度の極限において

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0 \quad (1.1)$$

が成り立つとしている。エントロピーの減少は、統計力学的には物質の状態に秩序が成長することである。では、個々の物質において、どのような機構で秩序が成長してエントロピーが減少し、第三法則が成り立つのだろうか。そこに、個々の物質の個性が現れる。まず、典型的な三つの場合を考えてみよう。

### (1) 振動子系

固有振動数  $\nu$  の独立な振動子  $N$  個からなる系を考える。各振動子のエネルギーは、0点エネルギーを別にすれば、

$$\varepsilon = nh\nu \quad (n = 0, 1, 2, \dots) \quad (1.2)$$

であり、温度  $T$  のとき、系のエネルギー  $E$  とエントロピー  $S$  は

$$E = \frac{Nh\nu}{e^{h\nu/k_B T} - 1} \quad (1.3)$$

$$S = Nk_B \left[ \frac{h\nu}{k_B T} \frac{1}{e^{h\nu/k_B T} - 1} - \log(1 - e^{-h\nu/k_B T}) \right] \quad (1.4)$$

となる。この場合、エネルギーは  $k_B T \gg h\nu$  の高温ではエネルギー等分配則の値、 $E = Nk_B T$  近づき、エントロピーは  $k_B T \ll h\nu$  の低温で

$$S \cong \frac{Nh\nu}{T} e^{-h\nu/k_B T} \quad (1.5)$$

となって、第三法則が成り立っている。

この例では、低温で重要になるのは、量子効果、すなわちエネルギーの量子化である。

### (2) 磁性体

格子の上に局在した、大きさ  $1/2$  のスピン  $N$  個からなる磁性体を考える。外部磁場も相互作用もないとすれば、この系のエントロピーは温度に関わりなく

$$S = Nk_B \log 2 \quad (1.6)$$

であり、このままでは第三法則は成り立っていない。

実在の磁性体では、スピンの間には必ず何らかの相互作用が働いている。最隣接格子点上のスピン間に交換相互作用  $J$  が働いている場合、系のハミルトニアンは格子点  $i$  上のスピンを  $\mathbf{S}_i$  として、

$$\mathcal{H} = -J \sum_{(i,j)} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \quad (1.7)$$

と与えられる (ハイゼンベルク模型)。ここに  $\sum_{(i,j)}$  は最隣接格子点の対  $(i,j)$  についての和を表す。

$J > 0$  (強磁性) の場合、系のエネルギーはすべてのスピンの向きが揃ったときに最も低く、絶対0度ではこのような状態が実現する。スピンの揃う向きを  $z$  軸とし、

$$\hat{M} = \frac{1}{N} \sum_i S_{iz} \quad (1.8)$$

とすれば、 $T = 0$  において  $\hat{M}$  は最大値をとることになる。

有限温度における系の状態を求める最も簡単な近似は分子場近似である。ハミルトニアン (1.7) の中のスピン  $\mathbf{S}_i$  が関わる部分を取り出すと、

$$\mathcal{H}_i = -J \mathbf{S}_i \cdot \sum_{j(i)} \mathbf{S}_j \quad (1.9)$$

である。ここで、 $\sum_{j(i)}$  は  $i$  の最隣接格子点についての和を表す。分子場近似はこの和を平均値  $zM$  ( $z$  は最隣接格子点の数、 $M$  は  $\hat{M}$  の平均) で置き換える近似である。

この近似のもとで得られる  $M$  を決める方程式が 0 でない解をもつには、温度は

$$T < T_c \quad (1.10)$$

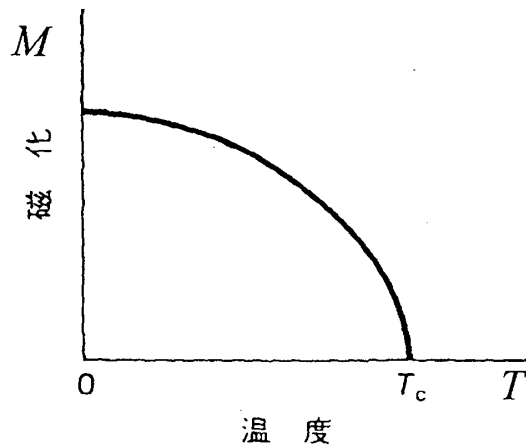
$$T_c = \frac{1}{2k_B} zJ \quad (1.11)$$

の低温でなければならない。 $T < T_c$  の低温における  $M$  の温度変化は図1のように得られる。この磁性体の温度を下げていくと、転移点  $T_c$  で高温側のスピンの向きの揃っていない ( $M = 0$ ) 無秩序な状態から、スピンの向きの揃った ( $M \neq 0$ ) 秩序状態への相転移が起こるのである。この例では  $M$  が秩序の程度を表している。このような変数を秩序変数という。

この結果に関して二つの点に注意しておきたい。第一の点は、出発点にとった式 (1.7) のハミルトニアンが関わる限りでは、スピンの揃う向きは定まっていないということである。ハミルトニアンはスピンの向きの回転に対して対称であるのに、実現する状態では一つの向きが選ばれる。この現象を対称性の自発的破れという。

強磁性体で実際に起こることは、スピン間の磁気双極子相互作用により磁区構造ができる、相転移が起こるときの地球磁場の向きに揃う、などである。これらの相互作用は交換相互作用に比べるとはるかに弱い。しかし、交換相互作用だけではスピンの揃う向きが決まらないために、これらの弱い相互作用が向きを決める上では重要な役目をする。ハイゼンベルク模型の側から見れば、いわば「偶然的」なことで向きが定まるといってよい。

第二の点は、分子場近似がどこまで正しいか、という問題である。分子場近似では、式 (1.9) において  $z$  個のスピンの和をその平均で置き換えた。統計の理論の教えるところによると、このような不規則に変化する量の和の平均値のまわりのゆらぎは、相対的に和の数が多いほど小さい。マクロな量のゆらぎが相対的に  $N^{-1/2}$  ( $N$  は粒子数) のオーダーになることは統計力学で学んだ通りである。したがって、かりにすべてのスピン間に同じ

図 1: 強磁性体における磁化  $M$  の温度変化

強さ  $J$  の交換相互作用が働いている磁性体があったとすれば、そこでは分子場近似が厳密に成り立つことになる。ふつうの磁性体では  $z$  は 10 程度の数に過ぎない。そこでは分子場近似からのはずれ、すなわちゆらぎの効果がきわめて重要になることが予想される。実際、分子場近似は 1, 2 次元ではまったく成り立たないことが知られている。3 次元でも、定性的には正しいが定量的にはゆらぎの効果はきわめて重要である。このような系では、低温でエントロピーを減少させる機構は相互作用による相転移、相転移にともなう対称性の自発的破れである。

### (3) 理想フェルミ気体

フェルミ粒子の理想気体の場合、低温で重要になるのは粒子の量子統計性、すなわちフェルミ粒子がパウリ原理に従い、一つの量子状態を 1 個の粒子しか占めることができないという性質である。

粒子系が体積  $V$  の容器に入っている場合、1 粒子量子状態は運動量空間に密度  $V/h^3$  で一様に分布している。これをエネルギー  $\varepsilon$  の 1 粒子状態密度 (1 スピンあたり)  $D(\varepsilon)$  にすると、

$$D(\varepsilon) = \frac{Vm^{3/2}}{\sqrt{2}\pi^2\hbar^3}\sqrt{\varepsilon} \quad (1.12)$$

となる。 $m$  は粒子の質量である。絶対 0 度では、この運動量空間において、ある半径の球 (フェルミ球) 内の 1 粒子量子状態がすべて粒子で占められた状態が実現する。球の半径 (フェルミ運動量)  $p_F$  は球内の状態の数が粒子数に等しいという条件から

$$p_F = \hbar \left( \frac{3\pi^2 N}{V} \right)^{1/3} \quad (1.13)$$

となる。球の表面 (フェルミ面) にある粒子のエネルギー (フェルミエネルギー) は

$$\varepsilon_F = \frac{p_F^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{3\pi^2 N}{V} \right)^{2/3} \quad (1.14)$$

である。

有限温度でも、フェルミ温度

$$T_F = \frac{\varepsilon_F}{k_B} \quad (1.15)$$

より十分低温であれば、粒子の分布はフェルミ面近くのエネルギーにして幅  $k_B T$  程度の領域で広がるだけで、球状の分布はほとんど変化しない。このような粒子分布の状態をフェルミ縮退という。さらに温度が上がり、 $T \gg T_F$  の高温になると、粒子は運動量空間に広く分布し、古典統計によって扱いうる状態になる。低温の状態と高温の状態の間には対称性の変化はなく、その間の移行は連続的に起こる。

フェルミ縮退した状態において、フェルミ球から励起される粒子の数  $N'$  はおよそ

$$N' \cong D(\varepsilon_F)(k_B T) \quad (1.16)$$

と見積もることができる。したがって、それによるエネルギーの増加  $\Delta E$  とエントロピーは

$$\Delta E \cong D(\varepsilon_F)(k_B T)^2, \quad S \cong D(\varepsilon_F)k_B^2 T \quad (1.17)$$

となる。この場合も、確かに第三法則はなりたっている。ただし、エントロピーが 0 になる方が他の場合 (例えば、格子振動のエントロピーは  $T^3$  に比例) に比べて、かなりゆっくりであることに注意したい。実は、このことが超伝導の問題に関連している。

## 2 ボース・アインシュタイン凝縮

ボース粒子の理想気体の場合、低温でフェルミ粒子の場合とは著しく異なる、きわめて特徴的な状態が実現する。

ボース粒子はパウリ原理に従わないから、絶対 0 度では全粒子が 1 粒子の基底状態 (これを状態 0 とよぶことにする) を占めた状態が実現することは明らかであろう。すなわち、 $T = 0$  では状態 0 を占める粒子数  $N_0$  は全粒子数  $N$  に等しい。

有限温度では、粒子がエネルギーの高い状態に熱的に励起されるので、 $N_0$  は減少する。エネルギー  $\varepsilon$  の状態に  $n$  個の粒子が励起されたとき、その状態のエネルギーは  $n\varepsilon$  である。これは、 $\varepsilon = h\nu$  とおけば、振動子のエネルギーにほかならない。したがって、式 (1.3) により、エネルギー  $\varepsilon$  の状態を占める粒子数  $n(\varepsilon)$  は

$$n(\varepsilon) = \frac{1}{e^{\varepsilon/k_B T} - 1} \quad (2.1)$$

となる。状態 0 以外の状態に励起された全粒子数  $N'$  は、式 (1.12)、(2.1) より、粒子の質量を  $M$  として

$$N' = \frac{VM^{3/2}}{\sqrt{2\pi^2\hbar^3}} \int_0^\infty \frac{\sqrt{\varepsilon}}{e^{\varepsilon/k_B T} - 1} d\varepsilon \quad (2.2)$$

と与えられる。この積分はつぎのように計算される。

$$N' = N \left( \frac{T}{T_B} \right)^{3/2} \quad (2.3)$$

$$T_B = \frac{2\pi\hbar^2}{Mk_B} \left[ \frac{N}{\zeta(3/2)V} \right]^{2/3} \quad \left( \zeta\left(\frac{3}{2}\right) = 2.612 \dots \right) \quad (2.4)$$

したがって、 $N_0 = N - N'$  は

$$N_0 = N \left[ 1 - \left( \frac{T}{T_B} \right)^{3/2} \right] \quad (2.5)$$

となる。 $N_0$  は温度が上がるとともに減少し、 $T_B$  で消滅する。 $N_0$  の温度変化を図 2 に示した。

ボース粒子の理想気体を高温から冷却していったとしよう。このとき起こる変化を運動量空間で見ると、はじめ広い空間に分布していた粒子が  $T_B$  で原点（運動量 0 の状態）に

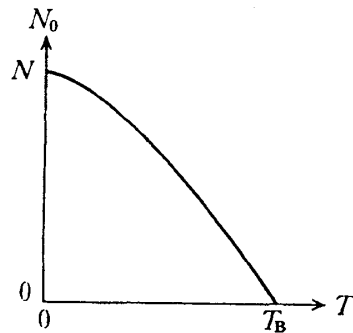


図 2: 状態 0 を占める粒子数  $N_0$  の温度変化

集まりはじめ、原点の粒子数は温度の低下とともに増大し、絶対 0 度で全粒子が原点に集まるのである。この現象は水蒸気の中に水滴が凝縮する現象に似ていることから、ボース・アインシュタイン (BE) 凝縮とよばれる。

ボース・アインシュタイン凝縮が起きて、一つの 1 粒子状態をマクロな数の粒子が占めた状態は、他の系では見ることのできない、きわめて特殊なものである。 $N_0$  の温度変化 (図 2) は磁性体における磁化の温度変化 (図 1) によく似ており、この現象も一種の相転移と見ることができそうである。しかし、転移点  $T_B$  で対称性の変化が起きているようには見えない。この「相転移」はどのように理解すればよいのだろうか。そのことは次節で考察する。

### 3 BE 凝縮と超流動

#### 3.1 液体ヘリウムの超流動

ヘリウムの同位体には  $^4\text{He}$  と  $^3\text{He}$  があり、前者はボース粒子、後者はフェルミ粒子である。天然のヘリウムは大部分が  $^4\text{He}$  なので、その液体で BE 凝縮の起こることが期待される。

図 3 はヘリウム ( $^4\text{He}$ ) の相図である。ヘリウムは量子効果によって低圧では絶対 0 度まで液体のままであるが、約 2.17K 以下の低温で粘性のない超流動状態が実現する。もう少し正確に言えば、超流動状態の液体ヘリウムは、粘性のない超流体と粘性のある常流体との混合液体のような振る舞い (2 流体模型) を示す。

液体ヘリウムにおいては、原子間に近くで強い斥力、遠くで弱い引力が働いている。そして、平均の原子間隔は原子の直径 (2.56 Å) の数倍にすぎない。理想気体とはほど遠い

状況にある。しかし、かりにこれを理想気体と見なして、その密度から  $T_B$  を求めてみると、約 3K になり、超流動転移温度と同じオーダーになる。これは偶然とは言い難い。

また、かりに超流動状態が粒子の量子統計性とは無関係な、例えば粒子間の相互作用によって生じた特殊な液体状態であったとすれば、同じ現象が質量が少し小さいだけで相互作用はまったく同じ  $^3\text{He}$  の液体においても、同じ温度領域で見られるはずである。しかし、実際には液体  $^3\text{He}$  は数 K の温度領域では超流動にならない。ずっと低温の数 mK の領域で超流動を示すが、これは後に述べる金属の超伝導に近い、液体  $^4\text{He}$  の超流動とは

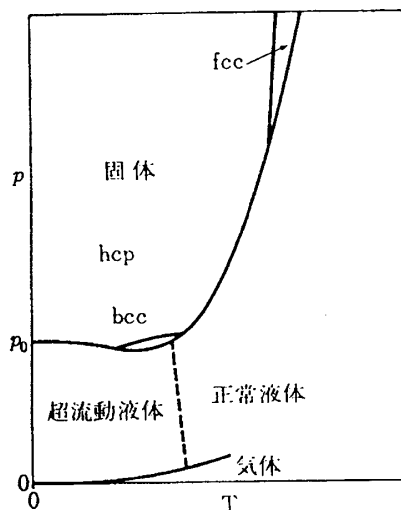


図 3: ヘリウム ( $^4\text{He}$ ) の相図

異なる現象である。

これらのことから、液体ヘリウム ( $^4\text{He}$ ) の超流動は一種の BE 凝縮、少なくとも BE 凝縮ときわめて関係の深い現象であることが分かる。それが BE 凝縮した状態であるとし、状態 0 を占める粒子が超流体、励起した粒子が常流体であるとすれば、超流動の 2 流体的な性質も説明できるのではないだろうか。

では、ほんとうに BE 凝縮した粒子は超流動になるのだろうか。

### 3.2 BE 凝縮した粒子の運動

以下、議論を絶対 0 度の場合に限定する。

理想気体の場合、全粒子が波動関数  $\psi(\mathbf{r})$  で表される 1 粒子量子状態を占めたとすれば、全系 (粒子数  $N$ ) の波動関数は

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \prod_{i=1}^N \psi(\mathbf{r}_i) \quad (3.1)$$

と表される。

もちろん、粒子間に相互作用があるとき、式 (3.1) は正しくない。しかし、相互作用のある系を 1 体近似で扱おうとすれば、まず波動関数を式 (3.1) とおき、1 体の関数  $\psi(\mathbf{r})$  を変

分原理に基づき全エネルギーの期待値を最小にするように定める、という方法をとればよい。こうして得られる  $\psi(\mathbf{r})$  に対する方程式は

$$-\frac{\hbar^2}{2M}\nabla^2\psi(\mathbf{r}) + Ng|\psi(\mathbf{r})|^2\psi(\mathbf{r}) = \mu\psi(\mathbf{r}) \quad (3.2)$$

となる。ここでは、簡単のために、相互作用は  $\delta$  関数的であるとし、その強さを  $g$  とした。また、 $n$  は粒子の平均の数密度、 $\mu$  は化学ポテンシャルである。ヘリウム原子の場合、重要なのは近くで働く強い斥力である。したがって、 $g$  は正としなければならない。式 (3.2) はフェルミ粒子系の場合の Hartree-Fock 方程式に相当する。

粒子間の斥力が粒子密度を一定に保つ働きをすることは、直感的にも明らかであろう。粒子密度は

$$n(\mathbf{r}) = N|\psi(\mathbf{r})|^2 \quad (3.3)$$

と表されるから、これは  $|\psi(\mathbf{r})|$  が一定であることを意味する。実際、例えば  $x=0$  と  $x=L$  に壁のある容器に粒子が入っている場合を考えると、理想気体の場合、基底状態の波動関数 ( $x$  方向) は

$$\psi(x) = \frac{1}{\sqrt{V}} \sin\left(\frac{\pi x}{L}\right) \quad (3.4)$$

であるが、これは式 (3.2) の解ではない。式 (3.2) の解は図 4 のようになり、壁の近く以

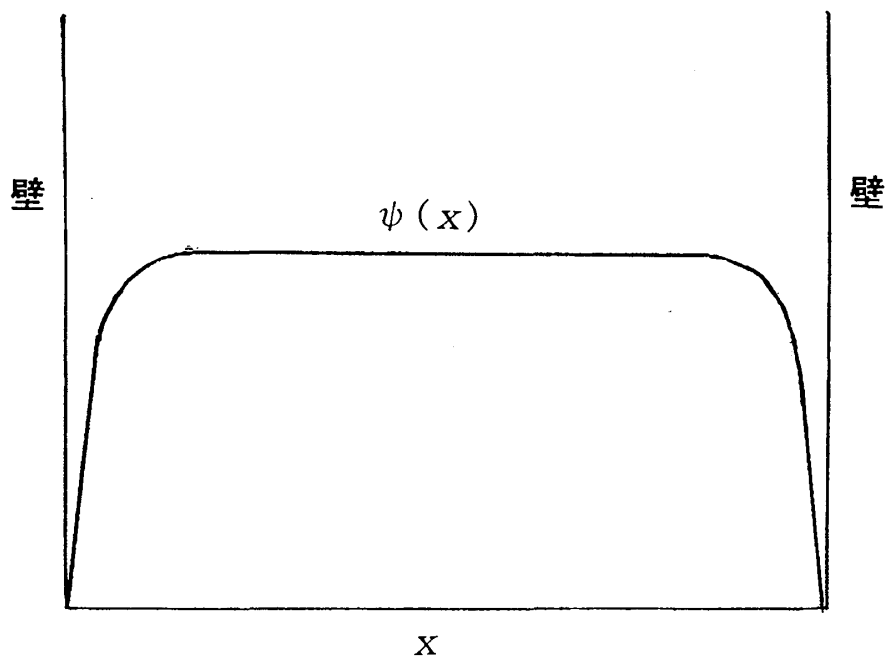


図 4: 壁の間に閉じこめられた粒子の波動関数 (式 (3.2) の解)

外では一定になる。

そこで、壁の近くは除き、液体の内部での状態を考えることにし、 $|\psi(\mathbf{r})| = \text{一定}$  とおく。そうすれば、 $\mathbf{r}$  依存性を持ちうるのは位相のみであるから、

$$\psi(\mathbf{r}) = |\psi|e^{i\alpha(\mathbf{r})} \quad (3.5)$$



とおくことができる。 $\alpha(\mathbf{r})$  はスカラーの実関数である。

量子力学によると、波動関数  $\psi(\mathbf{r})$  で表される状態における確率の流れ  $\mathbf{i}(\mathbf{r})$  は

$$\mathbf{i}(\mathbf{r}) = \frac{i\hbar}{2M} [\psi(\mathbf{r})\nabla\psi^*(\mathbf{r}) - \psi^*(\mathbf{r})\nabla\psi(\mathbf{r})] \quad (3.6)$$

と表される。したがって、BE 凝縮した粒子系における粒子の流れ  $\mathbf{I}(\mathbf{r}) = n\mathbf{i}(\mathbf{r})$  は、式 (3.5) を用い、

$$\mathbf{I}(\mathbf{r}) = \frac{n\hbar}{M} \nabla\alpha(\mathbf{r}) \quad (3.7)$$

となる。この式は、式 (3.5) で表される状態に BE 凝縮した粒子系には流れが生じており、その流速  $\mathbf{v}(\mathbf{r})$  は

$$\mathbf{v}(\mathbf{r}) = \frac{\hbar}{M} \nabla\alpha(\mathbf{r}) \quad (3.8)$$

となることを示している。あるいは、この式の回転をとって、 $\mathbf{v}(\mathbf{r})$  は

$$\nabla \times \mathbf{v}(\mathbf{r}) = 0 \quad (3.9)$$

の性質を持つことが分かる。

式 (3.8) はポテンシャル流、すなわち完全流体（粘性のない流体）における速度場に他ならない。しかし、これで BE 凝縮した液体が超流動になることが証明された、と考えるはならない。なぜなら、古典的な完全流体では、層流はすぐに乱流になり、安定には存在しえないからである。超流動状態では、粘性のない層流が、流速がある値を越えない限り、安定に存在する。そこには、層流を安定にするなんらかの機構が働いていなければならない。

### 3.3 流れの量子化

式 (3.9) は静電場に対するマクスウェルの法則（微分法則）の一つと同じ形である。これに対する積分法則は、任意の閉じた経路  $C$  について、

$$\oint_C \mathbf{v}(\mathbf{r}) \cdot d\mathbf{s} = 0 \quad (3.10)$$

が成り立つことである。

電磁気学で学んだように、式 (3.9) が局所的に成り立つことと式 (3.10) とは必ずしも等価ではない。その良い例は電流が流れている場合の静磁場である。静磁場でも電流が流れていないところでは式 (3.9) に相当する関係が局所的に成り立つが、経路が電流を取り巻いていると、式 (3.10) は成り立たず、積分は経路を貫く電流になる。すなわち、経路を式 (3.9) の成り立たない領域が貫いている場合には、式 (3.10) は成り立つとは限らない。

液体ヘリウムの場合、液体が輪になった容器に入っているときがその例になる。輪を一周する閉じた経路  $C$  について式 (3.10) 左辺の積分を考えると、流速  $\mathbf{v}(\mathbf{r})$  に式 (3.8) を代入して、積分は

$$\oint_C \mathbf{v}(\mathbf{r}) \cdot d\mathbf{s} = \frac{\hbar}{M} \Delta\alpha \quad (3.11)$$

となる。ここで、 $\Delta\alpha$ は経路を一周したときの位相  $\alpha(\mathbf{r})$  の変化高である。波動関数は一価でなければならないが、位相は一価でなくてよい。ただし、波動関数が一価であるために  $\Delta\alpha$  は  $2\pi$  の整数倍でなければならない。すなわち、

$$\oint_C \mathbf{v}(\mathbf{r}) \cdot d\mathbf{s} = \frac{h}{M} n \quad (n \text{ は整数}) \quad (3.12)$$

となる。

式 (3.12) の左辺を流れの循環という。式 (3.12) は超流動の流れでは、循環が量子化されることを示している。輪になった容器内に流速  $v$  の一様な流れが生じている場合を考えると、輪の長さを  $L$  として、積分は  $vL$  となるから、 $v$  は

$$v = \frac{h}{ML} n \quad (3.13)$$

と量子化されることになる。

これと同じ事は、ふつうの(単連結の)容器に入った液体ヘリウムの場合でも、液体の中を超流動状態の壊れた領域が糸状に貫いているときには起こりうる。経路  $C$  がその糸の回りをとり巻いていると、循環は式 (3.12) になり、0 になるとは限らない。これは、液体の中に渦が生じた場合に相当する。すなわち、超流動状態の液体ヘリウム中に生じる渦は、その循環が少なくとも  $h/M$  という値を持たなければならず、それより弱い渦は生じえない。

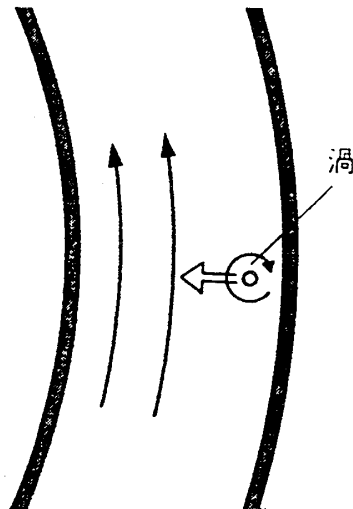


図 5: ヘリウムの一様な流れの中に生じた渦。流れはこの渦の移動によって減衰する。

いのである。

液体ヘリウムをバケツに入れて、バケツを回転させたとしよう。粘性のあるふつうの液体の場合であれば、液体はバケツと一緒に剛体回転をする。剛体回転の流れは式 (3.9) を満たさないから、液体ヘリウムではこのような流れは生じえない。そのかわり、液体の中に上記のような量子化された渦が生じる。循環の大きい渦が少数できるよりも、循環の小さい渦が多数できる方がエネルギーが小さくなるので、液体の中には量子数 1 の最小の渦が一面に生じる。このことは実験でも確認されている。

さて、上の議論で、輪になった容器に入った液体ヘリウムが一様な速さで流れている場合、その流速は式 (3.13) のように量子化されることを示した。途中の、半端な流速をもつ流れは一様な流れとしては存在し得ないのである。

図5のように、一様な流れの中に量子化された渦が一本生じた場合を考えてみよう。渦の回りの回転する流れのために、渦の上と下では流速が異なる。このような場合には、平均の流速は量子化された値 (式 (3.13)) の中間の値をとることになる。

もちろん、超流動であっても、エネルギーは流れが速いほど大きい。しかし、例えば量子数  $n$  の流れから量子数  $n-1$  の流れに移ろうとすれば、その途中には上に述べたような、渦の生じた、乱れた状態を経なければならない。一様な流れの中を、図5のような量子数 1 の渦が上から下へ移動すると、流れの量子数は 1 だけ減少する。流れが減衰するためには経なければならない途中の状態が、渦の発生のためのエネルギーを必要とし、むしろエネルギーが高くなるために、一様な流れは準安定な状態として保たれるのである。その様子を模式的に示したのが図6である。

このように、エネルギーの高い状態が準安定に保たれる現象は決して珍しいものではない。図7のように、結晶にずれの変形が生じた場合を考えてみよう。この状態では変形による弾性エネルギーの分だけ、変形していない状態に比べてエネルギーが増加している。もしも、結晶の中で原子の結合が組みかわって塑性変形を起こし、(c) のようになったとすれば、エネルギーは減少する。図の場合は表面でエネルギーの増加があるが、結晶が輪になっていて、左右がつながっているとすれば、エネルギーは変形前に戻るはずである。しかし、(a) から (c) に塑性変形するには、途中 (b) のように結晶中に転位が生じ、これが右から左へ移動しなければならない。(b) の状態のエネルギーは (a) よりも転位の分高くなっている。この状況は図6とまったく同じである。こうして、結晶の弾性変形した状態は準安定な状態として保たれる。

超流動の現象の本質は、手短にまとめると次のようにいうことができる。

- (1) 粒子の BE 凝縮により、粒子の行う量子力学的運動がマクロな液体の運動に現れる。
- (2) 流れの量子効果により、流れている状態が準安定な状態として保たれる。

超流動の安定性に関しては、準粒子励起のことも考えなければならないが、ここでは述べない。

### 3.4 量子格子気体模型

超流動転移の相転移としての性質を知るうえできわめて教訓的な量子格子気体模型について述べよう。BE 凝縮における対称性の破れとは何か、の疑問に答えるにもこの模型によるのが最もわかりやすい。この模型では、相互作用の効果もかなりよく取り入れることができる。

この模型では、粒子は連続的な空間ではなく、空間に定めた格子の上をとびとびに動くと考ええる。固体電子の tight-binding 近似と思えばよい。格子の存在によって粒子の状態はブロッホ状態になるが、粒子はバンドの底では有効質量をもつ自由粒子のように振る舞う。そこで、格子点間のとび移りの行列要素  $t$  は、有効質量がちょうど粒子の質量  $M$  になるように選ばばよい。格子を格子定数  $a$  の単純立方格子とすれば、 $t$  は最隣接格子点間で

$$t = -\frac{\hbar^2}{2Ma^2} \quad (3.14)$$

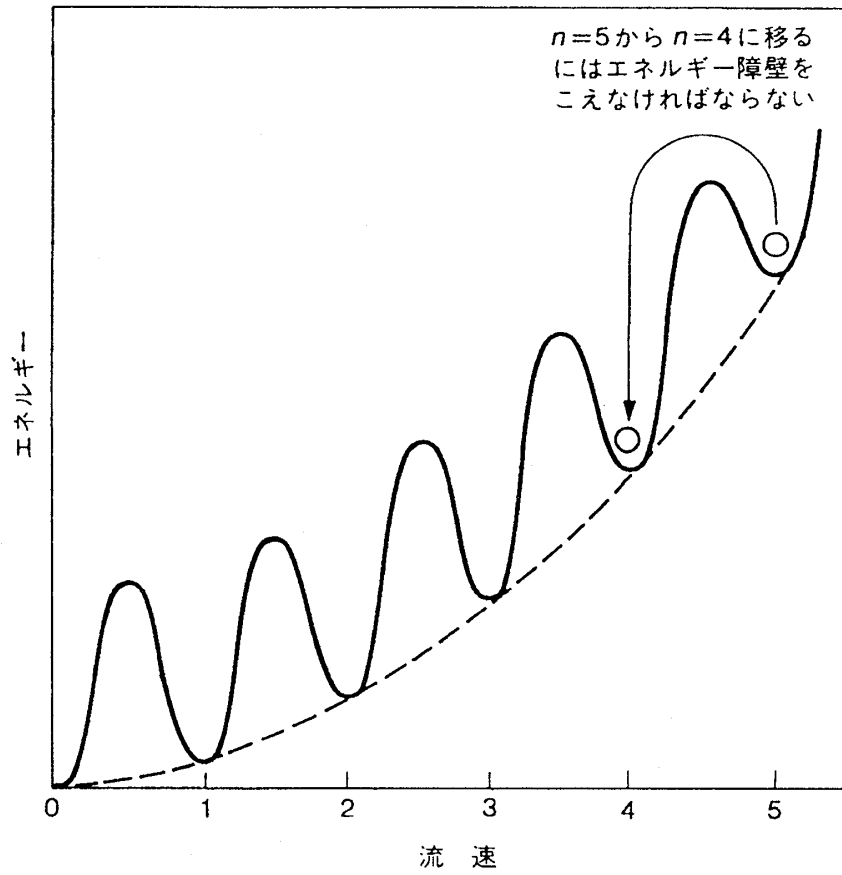


図 6: 液体ヘリウムのエネルギーの平均の流速依存性

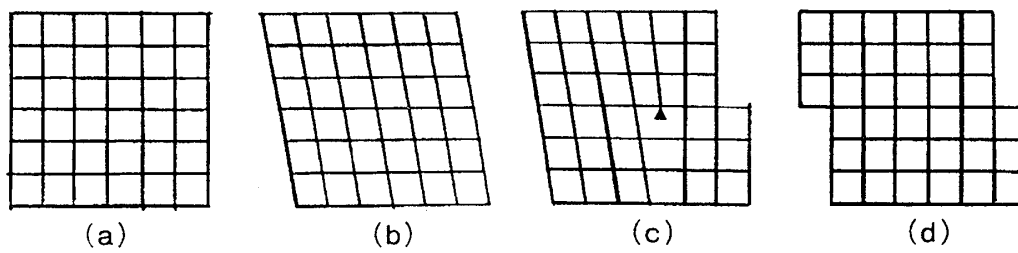


図 7: 結晶の弾性変形と塑性変形

となる。第二量子化の形で書くと、格子点  $i$  上の粒子の生成、消滅演算子を  $b_i^\dagger$ 、 $b_i$  として、ハミルトニアン<sup>1)</sup>の運動エネルギー部分は

$$\mathcal{H}_K = t \sum_{(i,j)} (b_i^\dagger b_j + b_j^\dagger b_i) \quad (3.15)$$

と表される。 $(i, j)$  は最隣接格子点の対である。

この模型では、格子定数を粒子の直径に選べば、粒子間の強い斥力は同一の格子点に粒子が2個以上くすることを禁止する働きをする。この、一つの格子点にある粒子はたかだか1個という制限のために、この粒子系をスピン系に置き換えることができる。各格子点の状態は、そこに粒子があるか、ないかの二つに一つだから、これを大きさ  $1/2$  のスピンの上向き、下向きの状態に対応させるのである。各格子点についてスピン上向き、下向きの状態をそれぞれ  $|+\rangle$ 、 $|-\rangle$  で表す。このように考えると、格子点に粒子を生成、消滅させることは、格子点のスピンを下向きから上向きに、上向きから下向きに変えることである。このような働きをするスピン演算子は  $S_+ = S_x + iS_y$ 、 $S_- = S_x - iS_y$  である。したがって、演算子の対応は

$$b_i^\dagger \rightarrow S_{i+}, \quad b_i \rightarrow S_{i-} \quad (3.16)$$

となる。また、粒子数の演算子は

$$n_i = b_i^\dagger b_i \rightarrow S_{i+} S_{i-} = \frac{1}{2} + S_{iz} \quad (3.17)$$

と対応する。いま扱っているのはボース粒子だから、異なる格子点上の生成、消滅演算子は可換だが、スピン演算子も可換である。

量子系の統計力学では、粒子数の定まった系を考えるより、化学ポテンシャル  $\mu$  が与えられた開いた系扱う方が便利ことが多い。そこで、ハミルトニアンに

$$-\mu \sum_i n_i \quad (3.18)$$

を付け加え、 $\mu$  の値は粒子数の平均値が与えられた粒子数  $N$  に等しいとして定める。こうして、取り扱うべきスピン系のハミルトニアンとして、定数を別にして

$$\mathcal{H} = -J \sum_{(i,j)} (S_{ix} S_{jx} + S_{iy} S_{jy}) - H \sum_i S_{iz} \quad (3.19)$$

が得られる。ただし、「交換相互作用」 $J$  と「磁場」 $H$  は

$$J = -\frac{1}{2}t, \quad H = \mu \quad (3.20)$$

と定義される。下向きの磁場は低密度の状態に、上向きの磁場は高密度の状態に当たる。ハミルトニアンが式 (3.19) で与えられるスピン系を、交換相互作用がスピンの  $x$ 、 $y$  成分の間にだけ働いていることから、XY 模型という。この模型の特徴は、ハミルトニアンが  $z$  軸の回りの回転に対して対称なことである。

以下、話を簡単にするために、 $H = 0$ 、すなわち粒子数が格子点の数の半分の場合を考える。模型をこのように焼き直せば、その相転移の取り扱いはずつうのスピン系の場合と変わらない。大まかな議論をするのであれば、分子場近似を用いることもできる。どのよ

うな秩序状態が実現するかは、一見して明らかである。 $J > 0$ であり、相互作用はスピンの  $x, y$  成分を一方向に揃える働きをしているから、全スピンの  $xy$  面内で一方向に揃った状態が最もエネルギーが低い。 $z$  軸の回りの回転対称性の破れた状態が実現するのである。

このようなスピン系の秩序状態は、もとの粒子系に戻せば、どのような状態を表しているだろうか。スピンは、 $xy$  面内の  $x$  軸となす角度が左回りに測って  $\alpha$  の向きに揃っていたとする。この向きに量子化されたスピンの状態は

$$|\alpha\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|-\rangle + e^{i\alpha}|+\rangle) \quad (3.21)$$

と表される。スピン系の基底状態は全スピンのこの状態にあうものとしてよい。粒子に戻すと、 $|-\rangle$  は真空、 $|+\rangle$  は粒子が 1 個生成された状態に当たるから、全系の状態は (格子点の数は  $2N$  個)

$$\tilde{\Psi}_0 = \prod_{i=1}^{2N} (1 + e^{i\alpha} b_i^\dagger) \Phi_0 \quad (3.22)$$

となる。 $\Phi_0$  は真空を表す。化学ポテンシャルを導入して粒子数の定まっていない系を考えたために、状態は粒子数の異なる状態の重ね合わせとして得られた。しかし、マクロな系では、この中の粒子数が  $N$  の部分が圧倒的な重みを持っている。式 (3.22) から粒子数が  $N$  の項のみを取り出せば

$$\Psi_0 = e^{iN\alpha} \sum \left( \prod_i^N b_i^\dagger \right) \Phi_0 \quad (3.23)$$

となる。和は  $2N$  個の格子点から異なる  $N$  個の格子点を選び出す組み合わせのすべてについてとる。式 (3.23) が粒子数の定まった系の基底状態としてよい。

では、理想ボース気体の BE 凝縮した状態をこの模型で表せばどうなるだろうか。格子点を伝わる波数 0 のブロッホ波の生成演算子は

$$B_0^\dagger = \frac{e^{i\alpha}}{\sqrt{2N}} \sum_i b_i^\dagger \quad (3.24)$$

である。 $\alpha$  は波動関数の位相で、任意に選ぶことができる。BE 凝縮した基底状態は

$$\Psi_0^{(I)} = (B_0^\dagger)^N \Phi_0 \quad (3.25)$$

と与えられる。

この場合は、粒子間に相互作用が働いていないので、式 (3.25) には一つの格子点を 2 個以上の粒子が占める状態が含まれている。粒子間に強い斥力が働くとすれば、そのときの基底状態は、式 (3.25) から 1 格子点に粒子が 2 個以上ある部分を落としたものになると考えてよい。そのようにして得られる波動関数が式 (3.23) に他ならない。

以上の考察から、粒子が BE 凝縮する状態の波動関数の位相が、スピン系においてスピンの揃う向きに相当することが分かる。スピン系における  $z$  軸の回りの回転対称性は、粒子系の場合ではハミルトニアンが波動関数の位相に寄らないことに当たっている。粒子系のこの対称性をゲージ対称性という。BE 凝縮した状態ではゲージ対称性が破れるのである。

粒子系がゲージ対称性をもつのは、ハミルトニアンが生成演算子と消滅演算子の同数個の積だからであり、そのことは系の粒子数が保存されることに他ならない。一つの向きに揃ったスピン状態が、粒子系では粒子数の異なる状態の重ね合わせになったのも、このことに関係している。

スピン系と BE 凝縮する粒子系との間の形式的な等価性にもかかわらず、実在のスピン系（磁性体）と液体ヘリウムの間には大きな違いがあることにも注意しなければならない。それは、磁性体ではハイゼンベルク模型や XY 模型のような対称性は近似的なものに過ぎず、必ずこれを破る異方性が存在するが、液体ヘリウムでは粒子数の保存は厳密に成り立ち、これを破る相互作用は存在しないことである。このため、前者では超流動に相当する現象は起こりえない。両者を区別して、とくに後者を ODLRO ( Off-Diagonal Long Range Order) とよぶことがある。

ここで、次の点に注意しておきたい。1 節の (2) において、3 次元の磁性体の相転移ではゆらぎの効果が大きく、分子場近似は定性的にはよいが、定量的には正しくない、と述べた。このことは XY 模型についても同じである。したがって、液体ヘリウムの相転移でも、ゆらぎの効果が大きく、分子場近似はあまりよい結果を与えない。

## 4 BE 凝縮と超伝導

### 4.1 超伝導

超伝導の現象については学ぶ機会が多いと思うので、ここでは詳しくは述べない。ただ、後の議論に関係する点にだけ簡単に触れておきたい。

(1) 転移点以下の低温で電気抵抗が消失するのが超伝導の現象であるとされるが、より本質的な性質は完全反磁性（マイスナー効果）である。超伝導電流はこれに伴う反磁性電流として理解できる。

(2) 転移点は 1K 以下の低いものから、100K 以上の高温超伝導体まで、広く分布している。合金の場合、転移点は組成によって連続的に 0 に近づくから、低い方はきりが無い。貴金属ように超伝導にならないとされる物質でも、転移点が低すぎて、実験的に見つからないだけ、という可能性もなくはない。（転移点が低すぎると、有限な大きさの試料では明瞭な相転移は起きない。5 節参照）

超流動と超伝導はきわめてよく似た現象である。前者では中性の粒子が動くから流動になり、後者では電荷をもつ粒子が動くから電気伝導になる、として理解できそうに思われる。そうだとすると、前者が BE 凝縮として理解できるのだから、後者も荷電粒子の BE 凝縮によるものと考えてよいように思われる。超伝導の場合、流れているのが電子であることは確かであろう。電子はフェルミ粒子であり、そのままでは BE 凝縮しない。しかし、なんらかの機構によって電子が 2 個結合したとすれば、それはボース粒子として振る舞い、BE 凝縮する可能性がある。この節では、そのような荷電粒子の BE 凝縮が起きたとして、それによって超伝導がどこまで説明できるかを見てみよう。

## 4.2 磁場中の荷電粒子

荷電粒子のBE凝縮を考えるには、まず磁場中の荷電粒子の振る舞いについて知らなければならない。

ベクトルポテンシャル  $\mathbf{A}$  で表される一様な磁場中の、質量  $M$ 、電荷  $q$  の粒子のハミルトニアンは

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2M} (\mathbf{p} - q\mathbf{A})^2 \quad (4.1)$$

である。古典力学では、このハミルトニアンから正準形式の運動方程式を導けば、磁場（磁束密度）

$$\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A} \quad (4.2)$$

からのローレンツ力を受けて運動する粒子の運動方程式が得られる。粒子の速度  $\mathbf{v}$  は

$$\mathbf{v} = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{p}} = \frac{1}{M} (\mathbf{p} - q\mathbf{A}) \quad (4.3)$$

と表される。

量子力学では、運動量  $\mathbf{p}$  は演算子  $-i\hbar\nabla$  に置き換えられる。波動関数が式 (3.5) で与えられるとすれば、このときの確率の流れ  $\mathbf{i}(\mathbf{r})$  は

$$\mathbf{i}(\mathbf{r}) = \frac{1}{M} (\hbar\nabla\alpha(\mathbf{r}) - q\mathbf{A}) |\psi|^2 \quad (4.4)$$

となる。

## 4.3 ロンドン方程式とマイスナー効果

超伝導体でBE凝縮するのは2電子の対だと考えられる。そこで、電子の質量と電荷を  $m$ 、 $-e$  とし、 $M = 2m$ 、 $q = -2e$  とおく。また、電子間には強いクーロン斥力が働いて

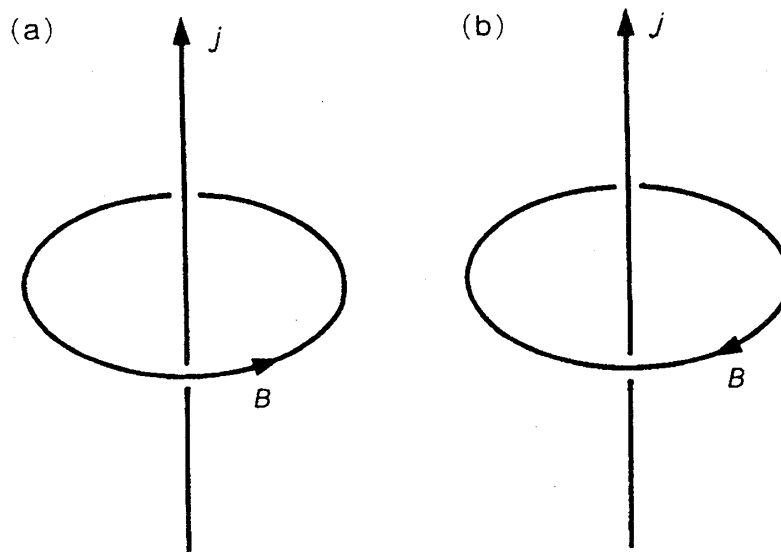


図 8: マクスウェル方程式 (a) とロンドン方程式 (b)



いるから、その密度は液体ヘリウムの場合と同様、一定に保たれていると考えられる。そこで、全電子対が式 (3.5) の波動関数で表される状態に BE 凝縮したとすれば、電流密度  $\mathbf{j}(\mathbf{r})$  は

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}) = -\frac{ne}{m}(\hbar\nabla\alpha(\mathbf{r}) + 2e\mathbf{A}) \quad (4.5)$$

となる。この式の回転をとると

$$\nabla \times \mathbf{j} = -\frac{2ne^2}{m}\mathbf{B} \quad (4.6)$$

となり、静磁場に対するマクスウェル方程式

$$\nabla \times \mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{j} \quad (4.7)$$

によく似た方程式が得られる。これをロンドン方程式という。

マクスウェル方程式 (4.7) は、図 8 のように、電流があるとその回りに右回りの磁場が生じることを示している。これに対し、ロンドン方程式 (4.6) はその磁場がはじめの電流をうち消す向きの電流を作ること示す (式の符号に注意)。ロンドン方程式が反磁性の基になる働きをもつことが理解できよう。

平らな超伝導体の表面の近傍を考え、表面に垂直に超伝導体の内部に向けて  $x$  軸、表面に平行に  $y, z$  軸をとる (図 9)。  $x > 0$  が超伝導体の内部の領域、  $x < 0$  が外の真空の領域である。外には  $y$  軸の向きに一樣な磁場 (磁束密度  $B_0$ ) があるとする。このとき、超伝導体の内部に侵入した磁場も  $y$  軸方向を向き、大きさは座標  $x$  のみに依存する。式 (4.6)、(4.7) から、内部の磁束密度  $B(x)$  に対する方程式として、

$$\frac{d^2 B}{dx^2} = \frac{2\mu_0 ne^2}{m} B \quad (4.8)$$

が得られる。これを  $B(0) = B_0$  の境界条件のもとで解くと、

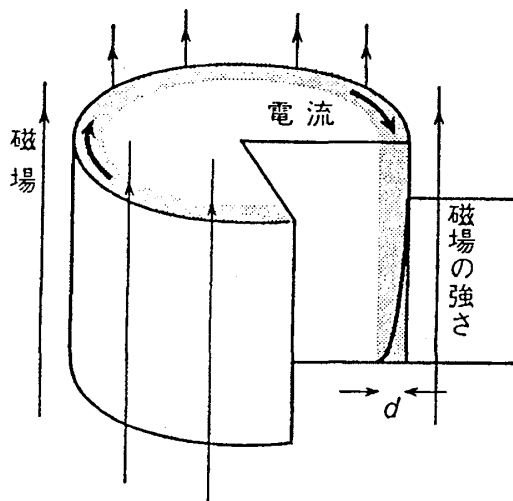


図 9: 超伝導体への磁場の侵入

$$B(x) = B_0 e^{-x/\lambda} \quad (4.9)$$

$$\lambda = \sqrt{\frac{m}{2\mu_0 n e^2}} \quad (4.10)$$

となる。電流はおよそ  $\lambda$  の深さまで侵入し、それより内部では  $B = 0$  になっている。このとき、電流は  $z$  軸の負の向きに流れており、この電流が超伝導体内部への磁場の侵入を妨げていることが分かる。これがマイスナー効果に他ならない。

次に、液体ヘリウムの超流動を考えたときと同様に、輪になった超伝導体を考え、その内部にとった閉じた経路  $C$  に沿って式 (4.5) を積分してみる。超伝導体の内部では  $\mathbf{j} = 0$  だから左辺は 0、右辺の第一項では積分は式 (3.11) のときと同様に輪を一周したときの波動関数の位相差  $\Delta\alpha$  になり、また第二項の積分はストークスの定理によって経路の内部を貫く磁束  $\Phi$  を与える。これより

$$\Phi = \frac{h}{2e} n \quad (n \text{ は整数}) \quad (4.11)$$

が得られる。すなわち、超伝導体で囲まれた領域を貫く磁束は  $h/2e$  を単位として量子化される。

このような磁束の量子化は、超伝導体の内部に超伝導状態の壊れた領域が糸状に生じた場合にも起こりうる。その領域に沿って磁場が存在しうが、その磁束は式 (4.11) のように量子化される。実際に存在するのはエネルギー的に安定な量子数 1 の最小の磁束である。これを磁束量子という。磁束の量子化や磁束量子の存在は実験的にも確かめられており、これが電荷  $2e$  を持つ粒子が超伝導を担っていることの証拠と考えられている。

輪になった超伝導体の内側に磁場が存在したとしよう。超伝導体の内側の表面には、この磁場が超伝導体の内部に侵入しないように電流が流れる。外側には磁場がないとすれば、外側の表面には電流が流れない。この状態では輪を巡って正味の電流が流れることになる。この電流が減衰するには、磁束が磁束量子になり、超伝導体の内部を通して外に出なければならない。そのためのエネルギーの増大が図 6 と同じ状況を作りだし、超伝導電流を準安定なものとして減衰させないのである。原理は超流動や固体の弾性変形の場合と変わらない。

以上の考察により、超伝導現象は電子対の BE 凝縮としておよそ説明できることがわかった。しかし、2 個の粒子が結合するには粒子間に引力が働いていなければならない。かりに金属の中で電子間に引力は働くとしても、一方で強いクーロン斥力が働いていることは確かだから、差し引きの引力が強いものになるとは考えられない。それに、もしも電子間に強い引力が働いていたとしたら、「2 電子分子」できてしまい、液体ヘリウムの場合のように、それは転移点の上でもボース粒子として振る舞うだろう。実際の超伝導体のノーマル状態では、電子はふつうの伝導電子として振る舞い、特別なことは起きていない。電子対の BE 凝縮といっても、液体ヘリウムにおけるヘリウム原子の BE 凝縮とはかなり違ったことが起きていると考えられる。

ほんとうに弱い引力でも電子対は形成されるのだろうか。

## 5 電子対形成の機構

### 5.1 2 粒子の束縛状態

電子対の問題を考えるための準備として、まずふつうの 2 体問題を考える。

質量  $m$  の 2 個の粒子の間にポテンシャル  $v(\mathbf{r})$  ( $\mathbf{r}$  は 2 粒子の相対距離) が働いているとすれば、相対運動の波動関数を  $\phi(\mathbf{r})$  として、シュレーディンガー方程式は

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{m} \nabla^2 + v(\mathbf{r}) \right] \phi(\mathbf{r}) = \varepsilon \phi(\mathbf{r}) \quad (5.1)$$

となる。これが  $\varepsilon < 0$  の解をもてば、2 粒子は束縛されることになる。量子力学で学んだように、3 次元ではポテンシャルが引力であっても、束縛状態が存在するとは限らない。束縛状態があるためには、ポテンシャルがある程度強くなければならないのである。

式 (5.1) を解くために  $\phi(\mathbf{r})$  をフーリエ級数に展開し、

$$\phi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} \phi_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \quad (5.2)$$

とおく。これを式 (5.1) に代入し、 $\phi_{\mathbf{k}}$  に対する方程式が次のように得られる。

$$(2\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon) \phi_{\mathbf{k}} + \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}'} v_{\mathbf{k}-\mathbf{k}'} \phi_{\mathbf{k}'} = 0 \quad (5.3)$$

ここで、簡単のため、ポテンシャルが短距離力であるとして、そのフーリエ成分は波数によらない一定値  $\bar{v}$  であると仮定をする。ただし、こうすると波数の大きいところで和が発散するので、ポテンシャルの広がり効果としてカットオフ  $k_c$  を導入する。そうすれば、式 (5.3) は次のように書きなおすことができる。

$$[1 + \bar{v}G(\varepsilon)] \bar{\phi} = 0 \quad (\bar{\phi} = \sum_{\mathbf{k} < \mathbf{k}_c} \phi_{\mathbf{k}}) \quad (5.4)$$

ただし、

$$G(\varepsilon) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k} < \mathbf{k}_c} \frac{1}{2\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon} \quad (5.5)$$

である。

式 (5.4) が  $\bar{\phi} \neq 0$  の解をもつためには、

$$1 + \bar{v}G(\varepsilon) = 0 \quad (5.6)$$

でなければならない。これがエネルギー固有値を決める方程式である。

関数  $G(\varepsilon)$  は正の増加関数であるが、 $\varepsilon = 0$  でも有限である。したがって、 $\bar{v}$  が負 (引力) でその値が十分大きくなければ、式 (5.6) は  $\varepsilon < 0$  の解をもたない。3 次元の束縛状態についてよく知られている結果がこの模型でも導かれた。

## 5.2 2 電子対の形成とフェルミ縮退状態の不安定

金属中で 2 電子の対が形成されるかどうかの問題は、このような単純な 2 体問題ではなく、多電子系の中で 2 電子がどのように振る舞うかの問題である。少なくともパウリ原理が 2 電子の振る舞いに大きな制約を与えることは確かであろう。そこで、きわめて人為的な設定ではあるが、引力の働いている 2 電子がフェルミ縮退した電子系の中におかれたとき、何が起こるかを見よう。

前項の議論をこの問題に適用するとき、二つの点に注意しなければならない。第一は電子のスピン状態に関してである。前項では  $\bar{\phi} \neq 0$  として束縛状態を求めたが、これは波動関数  $\phi(\mathbf{r})$  を偶関数と仮定したことを意味する。なぜなら、奇関数であれば  $\phi_{\mathbf{k}} = -\phi_{-\mathbf{k}}$  であり、自動的に  $\phi = 0$  となるからである。式 (5.2) で  $\mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$  とおけば分かるように、これは2電子の波動関数の空間部分を電子の置換について偶であるとしたことに当たる。したがって、そのスピン部分は置換について奇、すなわちスピンが逆向きになった一重項状態でなければならない。束縛状態は波数  $\mathbf{k}$ 、スピン上向きの状態と、波数  $-\mathbf{k}$ 、スピンド下向きの状態を占める2電子状態の重ね合わせとして与えられることになる。第二量子化の形で書くと、波数  $\mathbf{k}$ 、スピン  $\sigma$  の状態への電子の生成、消滅演算子を  $c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger, c_{\mathbf{k}\sigma}$  として

$$\phi = \sum_{\mathbf{k}} \phi_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger \Phi_0 \quad (5.7)$$

である。ここで、 $\Phi_0$  はフェルミ縮退した電子系の状態を表す。

第二の点は、すでに式 (5.7) に含まれていることであるが、パウリ原理の制約である。すなわち、式 (5.7) における波数  $\mathbf{k}$  についての和において、 $\mathbf{k} < \mathbf{k}_F$  の部分はパウリ原理によって消え、残るのは  $\mathbf{k} > \mathbf{k}_F$  の部分のみである。したがって、この場合に現れる関数  $G(\varepsilon)$  の定義では、波数の和は  $\mathbf{k} > \mathbf{k}_F$  の領域に制限されなければならない。その関数を  $\Gamma(\varepsilon)$  とすれば、

$$\Gamma(\varepsilon) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}_F < \mathbf{k} < \mathbf{k}_c} \frac{1}{2\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon} \quad (5.8)$$

となる。また、2電子対のエネルギーを決める方程式は

$$1 + \bar{v}\Gamma(\varepsilon) = 0 \quad (5.9)$$

となる。関数  $\Gamma(\varepsilon)$  は、1電子エネルギー  $\varepsilon_{\mathbf{k}}$  はフェルミエネルギー  $\varepsilon_F$  から、2電子対のエネルギー  $\varepsilon$  は2電子がフェルミ面上にあるときのエネルギー  $2\varepsilon_F$  から測るものとして定義しなおしてもよい。そうすれば、式 (5.9) が  $\varepsilon < 0$  の解をもつとき、2電子はフェルミ面上にあるよりもエネルギーの低い状態をとりうることになる。これは束縛された2電子対が形成されることに他ならない。

関数  $\Gamma(\varepsilon)$  が  $G(\varepsilon)$  と異なる点は、1電子状態の状態密度が  $\varepsilon_{\mathbf{k}} = 0$  で後者では0であるのに対して前者では有限の値をもつことである。このため、関数  $\Gamma(\varepsilon)$  は  $\varepsilon = 0$  で発散する。フェルミ面における単位体積当たりの状態密度を  $\rho$  とすれば、 $\varepsilon_{\mathbf{k}} < \varepsilon_c$  で状態密度は一定であるとして、

$$\Gamma(\varepsilon) = \frac{\rho}{2} \log \left( \frac{\varepsilon_c}{2|\varepsilon|} \right) \quad (5.10)$$

となる。

式 (5.9) に式 (5.10) を代入すれば分かるように、式 (5.9) は  $\bar{v}$  が負 (引力) でさえあれば、どんなに弱くても  $\varepsilon < 0$  の解をもつ (図 10)。2電子の束縛状態が形成されるのである。結合エネルギーは、1電子当たりにして

$$\varepsilon_B = \varepsilon_c e^{-2/|\bar{v}|\rho} \quad (5.11)$$

となる。

上の計算は、じつは、すべての電子間に引力が働いている系で、状態ベクトルを式 (5.7) の形に仮定して変分計算を行ったことと同等である。したがって、この結論は電子間に引

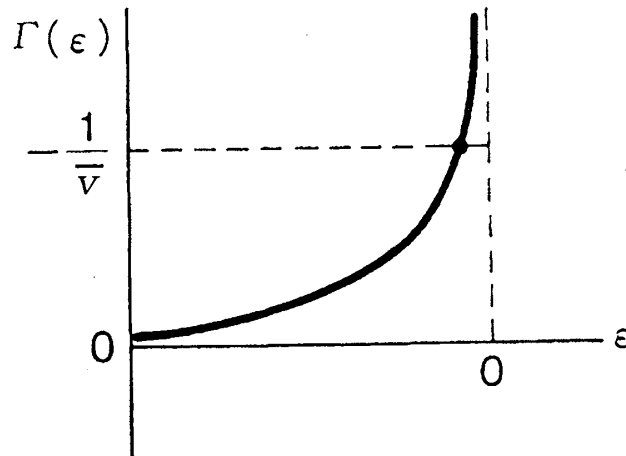


図 10: 2 電子の束縛状態 (式 (5.9) の解) を求める

力が働けば、フェルミ球の状態よりもエネルギーの低い状態が電子対の形成によって実現することを示している。電子間引力によって、フェルミ球の状態が不安定になるのである。

電子がフェルミ球をなした状態の特徴は、励起状態が励起エネルギー 0 のところから高い密度で連続的に分布していることである。基底状態がほとんど縮退している、といつてよい。このため、弱い摂動に対しても容易に状態の組み替えが起こり、新しい状態に変わってしまう。超伝導 (引力による電子対形成) はその典型的な例であるが、そのほかにも近藤効果、X 線吸収端の異常など、多くの例がある。

### 5.3 BCS 理論

電子間に引力が働いている電子系では、フェルミ縮退した電子状態が電子対の形成に対して不安定であるなら、その基底状態はすべての電子が対になった状態だと思われる。電子対はボース粒子のように振る舞うと考えられるから、電子対が BE 凝縮した状態だといつてもよい。電子  $i$  のスピン座標を  $s_i$  とし、電子  $i, j$  のスピンの一重項波動関数を  $\chi(s_i, s_j)$  とすれば、電子系の基底状態の波動関数は

$$\Psi(\mathbf{r}_1 s_1, \mathbf{r}_2 s_2, \dots, \mathbf{r}_N s_N) = A \prod_{(i,j)} \phi(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \chi(s_i, s_j) \quad (5.12)$$

と書かれるだろう。 $\prod_{(i,j)}$  は全電子の座標を (1,2)、(3,4)、(5,6)、... のように組分けしたものの積を表す。A は電子の座標を置換に対して反対称化する演算子である。後に見るように、この問題では反対称化がきわめて重要である。

理論としては、電子対の波動関数  $\phi(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)$  を変分関数として、変分原理によってエネルギーと波動関数をきめればよい。しかし、実際にそのような計算をすることは難しいので、次のような方法がとられる。

まず、電子の量子統計性を考慮した計算を行うには、第二量子化の方法をとるのがよい。

2 電子の場合の式 (5.7) と同じように式 (5.12) を書き直すと、

$$\Psi = \sum_{\mathbf{k}} \left( \prod_{\mathbf{k}}^{(N/2)} \phi_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\uparrow}^{\dagger} c_{-\mathbf{k}\downarrow}^{\dagger} \right) \Phi_0 \quad (5.13)$$

となる。ここで、 $\prod_{\mathbf{k}}^{(N/2)}$  は波数空間で  $(N/2)$  個の波数を選び、その積をとることを、 $\sum$  は選んだ波数の組について和をとることを意味する。 $\Phi_0$  は式 (3.21) の場合と同様、真空を表す。

第二量子化の方法によって状態ベクトルを表しても、このように電子数が  $N$  個という制限があると、取り扱いが容易でない。ここでも、3.4 でボース粒子系を扱ったときと同じように、化学ポテンシャル  $\mu$  を導入して電子数一定の制限をはずすことにする。そうすると、ボース粒子系の場合に BE 凝縮した基底状態の状態ベクトルが式 (3.22) ではなくて式 (3.21) になったと同様に、電子対の凝縮した状態は

$$\tilde{\Psi} = \prod_{\mathbf{k}} (u_{\mathbf{k}} + v_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\uparrow}^{\dagger} c_{-\mathbf{k}\downarrow}^{\dagger}) \Phi_0 \quad (5.14)$$

と表される。あとは、これを変分関数として変分計算を行えばよい。

電子間引力が短距離力だとすれば、電子系のハミルトニアンは

$$\mathcal{H} = \sum_{\mathbf{k}\sigma} \varepsilon_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{k}\sigma} + \frac{\bar{v}}{V} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'\mathbf{q}} c_{\mathbf{k}\uparrow}^{\dagger} c_{\mathbf{k}'\downarrow}^{\dagger} c_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}\downarrow} c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\uparrow} \quad (5.15)$$

と与えられる。化学ポテンシャルを導入したので、 $\varepsilon_{\mathbf{k}}$  は化学ポテンシャル  $\mu$  から測った 1 電子エネルギーである。しかし、状態ベクトルを式 (5.14) の形に限定したので、相互作用ハミルトニアンのうちエネルギーの計算に効くのは、電子対を異なる波数の状態に移す働きをする

$$\mathcal{H}_{\text{red}} = \frac{\bar{v}}{V} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{k}'} c_{\mathbf{k}\uparrow}^{\dagger} c_{-\mathbf{k}\downarrow}^{\dagger} c_{-\mathbf{k}'\downarrow} c_{\mathbf{k}'\uparrow} \quad (5.16)$$

の項のみである。ただし、引力は波数空間のある範囲でのみ作用するとし、波数の和にはカットオフがあると考える。

このモデルは、ボース粒子系の量子格子気体模型の場合と同様に、スピン模型に書き直することができる。すなわち、 $(\mathbf{k}\uparrow, -\mathbf{k}\downarrow)$  を電子対が占めている状態をスピン上向き状態、占めていない状態をスピン下向き状態として、スピンの昇降演算子を

$$S_{\mathbf{k}+} = c_{\mathbf{k}\uparrow}^{\dagger} c_{-\mathbf{k}\downarrow}^{\dagger}, \quad S_{\mathbf{k}-} = c_{-\mathbf{k}\downarrow} c_{\mathbf{k}\uparrow} \quad (5.17)$$

と定義する。このとき、スピンの  $z$  成分は

$$S_{\mathbf{k}z} = \frac{1}{2} (c_{\mathbf{k}\uparrow}^{\dagger} c_{\mathbf{k}\uparrow} + c_{-\mathbf{k}\downarrow}^{\dagger} c_{-\mathbf{k}\downarrow} - 1) \quad (5.18)$$

と表されるから、定数項は無視し、「スピン系」のハミルトニアンとして

$$\mathcal{H}_{\text{spin}} = - \sum_{\mathbf{k}} h_{\mathbf{k}} S_{\mathbf{k}z} - \frac{1}{2} J \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{k}'} (S_{\mathbf{k}+} S_{\mathbf{k}'-} + S_{\mathbf{k}'-} S_{\mathbf{k}+}) \quad (5.19)$$

が得られる。 $J$  と  $h_{\mathbf{k}}$  は有効相互作用と有効磁場である。引力のときは  $J < 0$  になる。

このスピン系では、波数ベクトル  $\mathbf{k}$  がスピンのある格子点に当たっている。ここで、この模型がボース粒子系の場合（式 (3.18)）と大きく異なる点は、相互作用がすべてのスピン間に働いていることである。これは、1 節の (2) で述べた分子場近似が厳密に成り立つモデルに他ならない。したがって、この後の議論は分子場近似に基づいて進めることができる。以上が BCS 理論の考え方の概要である。計算は教科書などで見ることができるから、ここでは引力が弱い場合 ( $\bar{v}\rho \ll 1$ ) について主な結果のみを記す。

まず、基底状態からの 1 粒子的な励起のエネルギーは

$$\xi_{\mathbf{k}} = \sqrt{\varepsilon_{\mathbf{k}}^2 + \Delta^2} \quad (5.20)$$

と表される。ここで、

$$\Delta = 2\varepsilon_c e^{-1/|\bar{v}|\rho} \quad (5.21)$$

は電子対の結合エネルギー（1 電子当たり）に相当している。基底状態のエネルギーはノーマル状態に比べて単位体積当たり

$$\Delta E = -\frac{1}{2}\rho\Delta^2 \quad (5.22)$$

だけ低い。全電子が電子対を作るのであるが、パウリ原理のためにほとんどの電子は状態を変えることができない。この式は、基底状態のエネルギーに寄与するのはフェルミ面近傍の幅  $\Delta$  の中にある電子のみになることを示している。引力が弱いときは、電子対の結合も弱く、電子対の波動関数は大きく広がっている。波動関数の広がり  $\xi$  は

$$\xi \cong \frac{\hbar v_F}{\Delta} \cong \frac{\varepsilon_F}{\Delta} \frac{1}{k_F} \quad (5.23)$$

である。結合エネルギー  $\Delta$  に対応する波数空間の広がり  $(\Delta/\varepsilon_F)k_F$  である。これと不確定性関係からも  $\xi$  を得ることができる。 $k_F^{-1}$  は電子間隔のオーダーであり、また  $\Delta \ll \varepsilon_F$  であるから、 $\xi$  は電子間隔よりはるかに長い。

温度を上げると、 $\Delta$  は減少し、転移点

$$T_c = \frac{0.57}{k_B} \Delta \quad (5.24)$$

において連続的に 0 になり、同時に超伝導状態は壊れてノーマル状態への転移が起こる。転移温度と電子対の結合エネルギーを比べれば分かるように、この転移は電子対の熱的な解離によって起こると見ることができる。ただし、 $\Delta$  が温度とともに減少することが示すように、この解離は気体の中での分子の解離と違って、協力的に起きている。

## 5.4 弱い引力と強い引力

BCS 理論は引力が弱い場合を扱っているが、そこでとられた変分関数（式 (5.12) または (5.14)）じたいは引力が強い場合にもそのまま通用する。ただし、引力が強ければ 2 体の束縛状態の波動関数  $\phi(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)$  は 2 体問題として決まってしまうから、変分関数として扱う必要はない。反対称化（パウリ原理）は、結合した「分子」どうしが避けあう効果として、「分子」間のハードコア的な斥力の導入によって取り入れることができる。これは

まさしく液体ヘリウムに対するモデルであった。「分子」は運動量 0 の状態に BE 凝縮しているから、重心運動の波動関数は 1 である。

このことは、式 (5.14) の波動関数から出発することによって、BCS 理論によって扱うことのできる弱い引力（弱結合）の領域から、ハードコアをもつボース粒子の BE 凝縮と見なしうる強い引力（強結合）の領域まで、広い領域を統一的に扱いうることを示している。そのようにして得られる低温の秩序状態もまた、対称性の観点から見るかぎり、弱結

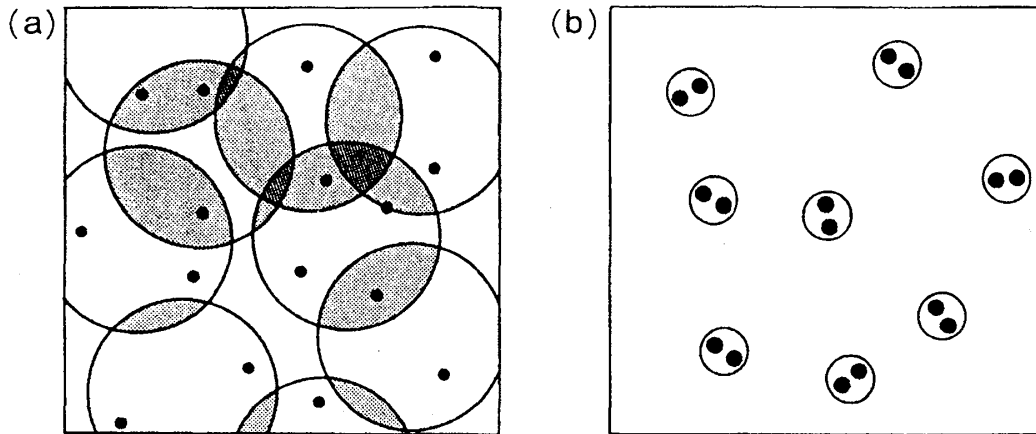


図 11: 弱結合 (a) と強結合 (b) における電子対

合から強結合までの広い領域にわたって、ゲージ対称性の破れた状態としての共通の性質をもっていると考えられる。

しかし、粒子の状態は結合の強さによってかなり違っている。すでに見たように、BCS 理論の適用できる弱結合領域では、粒子対の広がりや粒子間の平均距離よりもはるかに大きく、粒子対どうしは何重にも重なりあっている。強結合領域では 2 粒子は強く結合して分子になり、各分子はボース粒子として振る舞うと考えてよい。その様子を模式的に示したのが図 11 である。

この違いは相転移の起きかたにも現れる。簡単のため、仮想的に短距離力の引力ポテンシャル  $v$  の働くフェルミ粒子系があるとしよう。十分に高温では、粒子系は引力の強さにかかわらず古典的な気体として振る舞う。温度が下がっていくと、弱結合の場合はまずフェルミ縮退が起きる。強結合では気体の中で粒子が 2 個ずつ結合して分子が作られる。これらの変化はいずれも連続的なもので、相転移ではない。さらに温度が下がると、弱結合ではフェルミ縮退した粒子系の中で BCS 的な相転移が起きて、ゲージ対称性の破れた秩序相が実現する。強結合では、分子の BE 凝縮が起きて、同じ秩序相に到達する。その様子を示したのが図 12 である。弱結合領域におけるフェルミ縮退温度と強結合領域における BE 凝縮温度とは同じオーダーである。

ここで、このような単純な描像が成り立つのは、相互作用が単純な場合に限られることに注意しておきたい。相互作用がどのようなものでも 2 体の束縛状態はつねに一重項状態である。しかし、後に述べるように、BCS 的な粒子対の形成はフェルミ面の近傍で起きるから、粒子対の状態は相互作用の性質によっては一重項状態になるとは限らない。そのよ



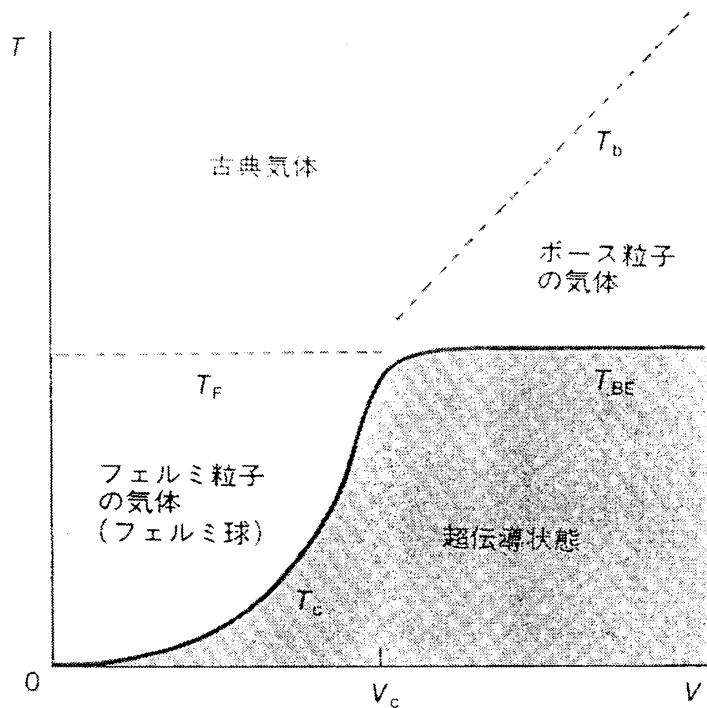


図 12: 引力の働くフェルミ粒子系の相図

うな場合の低温秩序相は、弱結合領域と強結合領域とで対称性を異にしており、引力を変えていくと、中間の領域で相転移が起きることになる。

## 6 電子間引力の機構

前節では電子間に引力が働くものとして、電子対が形成されるかどうかを考察し、フェルミ縮退した電子系では、引力が働きさえすれば、それがどんなに弱くても電子対が形成されることを知った。残る問題は、「電子間に引力が働くか」である。もちろん、電子間には強いクーロン斥力が働いている。金属内では、本当にこれにうち勝つだけの引力が働くのだろうか。

電子間のクーロン相互作用は物質中では誘電率  $\epsilon$  によって遮蔽される。そのポテンシャルを

$$\frac{e^2}{4\pi\epsilon r} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(1 - \frac{\epsilon_0}{\epsilon}\right) \frac{1}{r} \quad (6.1)$$

のように書くと、第二項は物質の分極によって媒介された電子間引力と理解することができる。もちろん、これでは第一項と合わせれば引力にはならない。しかし、この例からものなにか他の自由度の媒介によって電子間に引力が生じうることが分かる。

一般の場合、この「他の自由度が媒介する引力」は単純に式 (6.1) のように一定値の誘電率で表されるとは限らない。そこで、まず簡単なモデルによって引力の生じる機構を考察しよう。その自由度をひとつの変数  $x$  で表す。電子が存在しないとすれば  $x = 0$  がその自由度の最もエネルギーの低い状態であるとし、エネルギーを  $(1/2)Ax^2 (A > 0)$  と置く。

電子があると、電子はその自由度と相互作用するが、相互作用のエネルギーは  $x$  の一次であると仮定し、 $Bx$  と表す。そうすると、電子が1個あるときのエネルギー  $E_1$  は、

$$E = \frac{1}{2}Ax^2 - Bx \quad (6.2)$$

を最小にすることにより、

$$E_1 = -\frac{B^2}{2A} \quad (6.3)$$

となる。電子が2個、離れて存在すれば、エネルギーは  $2E_1$  である。

つぎに、電子が同じ位置に2個あるとすれば、相互作用が2倍になるから、そのときのエネルギー  $E_2$  は式(6.3)で  $B$  を  $2B$  と置いて、

$$E_2 = -\frac{2B^2}{A} \quad (6.4)$$

となる。したがって、2個の電子が離れてある場合と同じ位置にある場合とのエネルギーの差  $\Delta E$  は

$$\Delta E = E_2 - 2E_1 = -\frac{B^2}{A} < 0 \quad (6.5)$$

である。この結果は電子間に引力が働くことを示している。

この簡単な議論は、自由度が媒質の誘電分極や格子変形の場合は定性的にはそのまま通用する。しかし、自由度が媒質のスピン分極の場合、すなわちスピンのゆらぎが媒介する力の問題では若干の注意を要する。この場合は電子のスピンの向きによって相互作用  $B$  の符号が変わるからである。電子のスピンが上向きするとき  $B$  が正であったとすれば、スピンが下向きときは  $B$  が負でなければならない。したがって、スピンが逆向きの2個の電子が同じ位置にあると自由度との相互作用が消え、エネルギーは0になる。エネルギーが2電子が離れてあるときの  $2E_1$  より増大するから、電子間には斥力が働くことになる。電子のスピンが同じ向きのときは、上の議論が成り立ち、引力が生じる。

これまでの議論では、2個の電子はどこかの位置に静止しているとし、そのときの媒質のエネルギーを計算して、それが2電子間の相互作用を与えたとした。これは分子の問題で用いられるボルン・オッペンハイマー近似(断熱近似)に他ならない。分子の問題では、運動の遅い重いイオンはある位置に静止しているとし、速い運動をする価電子のそのときのエネルギーを計算して、それがイオン間の相互作用を与えたとする。これと同じように、電子間相互作用の問題においても、上の議論が成り立つのは電子の運動が媒質の運動より遅い場合である。電子の運動が速いと媒質はそれに追従できないから、引力は消失する。

媒質の運動する速さは、伝導電子系であればプラズマ振動数、格子の変形であればデバイ振動数だとしてよいだろう。では、電子の側の速さはどう考えるべきだろうか。この問いに対しては古典的な描像の中で答えることはできない。量子力学では、関与する量子準位のエネルギー間隔をプランク定数  $\hbar$  でわったものが振動数で表した速さである。振動数の場合であれば、これがちょうど振動数である。他の場合も同じように考えなければならない。電子対形成の問題では、それに関わる電子のエネルギー差がそれである。このことを取り扱いやすいように簡単化し、フェルミ面の上下、カットオフ  $\pm \varepsilon_c$  の間でだけ引力が働くとしたのがBCS理論の用いたモデルであった。ここで、カットオフ  $\varepsilon_c$  は引力を媒介する媒質の速さである。BCS理論では、引力を媒介する自由度は格子変形であるとし、カットオフ  $\varepsilon_c$  は  $\hbar\omega_D$  ( $\omega_D$  はデバイ振動数) としている。

この媒質によって媒介される相互作用を、その媒質の運動を量子化したボソン（格子振動の場合であればフォノン）の交換による相互作用、と表現することがある。断熱近似の範囲内で考えるのであれば、ボソンを持ち出す必要はなく、ここで述べた古典的な描像で十分である。「マットの上に置いた玉の間に働く力」のたとえ話もその点では正しい。しかし、電子と媒質の運動の速さを比べ、断熱近似の限界を確かめるには古典的描像だけで話を済ませることはできないと思う。しかし、このようにして引力が得られたとしても、果たしてその引力がクーロン斥力にうち勝ちうるか、という問題が残っている。この問題を考察するために、つぎのような簡単なモデルを考える。まず、金属中ではクーロン相互作用は伝導電子の分極によって遮蔽される。その速さはプラズマ振動数で与えられ、プラズマ振動数（にプランク定数をかけたもの）はフェルミエネルギーと同程度の大きさであるから、分極は個別電子の運動に瞬時に追従できる。したがって、電子間のクーロン相互作用はそのエネルギーによらず遮蔽されて、短距離力になっていると考えてよい。その大きさを  $\mu$  とする。そのほかに、カットオフ  $\varepsilon_c$  の間には引力  $-\lambda$  が働いているとする。すなわち、

$$v = \begin{cases} \mu - \lambda & (\varepsilon_{\mathbf{k}} < \varepsilon_c, \varepsilon_{\mathbf{k}'} < \varepsilon_c) \\ \mu & (\text{その他の場合}) \end{cases} \quad (6.6)$$

である。この系においてフェルミ面の近傍の電子に注目したとき、なにが見えるだろうか。

議論を簡単にするため、5.2 で論じた 2 電子対の問題をこのモデルでもう一度扱ってみよう。このとき、式 (5.3) に相当する式は、 $\varepsilon_{\mathbf{k}} < \varepsilon_c$  の場合、

$$(2\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon)\phi_{\mathbf{k}} + (\mu - \lambda)\sum_{\mathbf{k}'}^{(1)} \phi_{\mathbf{k}'} + \mu\sum_{\mathbf{k}'}^{(2)} \phi_{\mathbf{k}'} = 0 \quad (6.7)$$

また、 $\varepsilon_{\mathbf{k}} > \varepsilon_c$  の場合、

$$(2\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon)\phi_{\mathbf{k}} + \mu\sum_{\mathbf{k}'}^{(1)} \phi_{\mathbf{k}'} + \mu\sum_{\mathbf{k}'}^{(2)} \phi_{\mathbf{k}'} = 0 \quad (6.8)$$

となる。ここで、 $\sum^{(1)}$  は  $\varepsilon_{\mathbf{k}} < \varepsilon_c$  の領域についての和を、 $\sum^{(2)}$  は  $\varepsilon_{\mathbf{k}} > \varepsilon_c$  の領域についての和を表す。式 (6.8) を  $\phi_2 = \sum^{(2)} \phi_{\mathbf{k}}$  について解くと、

$$\phi_2 = -\frac{\mu G_2(\varepsilon)}{1 + \mu G_2(\varepsilon)} \quad (6.9)$$

ただし、

$$G_2(\varepsilon) = \sum_{\mathbf{k}}^{(2)} \frac{1}{2\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon} (> 0) \quad (6.10)$$

である。これを式 (6.7) に代入し、

$$(2\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon)\phi_{\mathbf{k}} + (\mu^* - \lambda)\sum_{\mathbf{k}'}^{(1)} \phi_{\mathbf{k}'} = 0 \quad (6.11)$$

$$\mu^* = \frac{\mu}{1 + \mu G_2(\varepsilon)} \quad (6.12)$$

が得られる。

式 (6.12) は、斥力  $\mu$  が高いエネルギー領域での相互作用を「くりこむ」ことによって、 $\mu^*$  まで小さくなったことを示している。これは、斥力によって波動関数が変形し、2 電子

がたがいに避けあう効果によるものである。ハードコア的な斥力に対する  $t$  行列近似と同じ考え方である。式 (6.10) によれば、 $\mu - \lambda > 0$  であっても、 $\mu^* - \lambda < 0$  であれば電子対は形成されることになる。

これまで引力は短距離力であるとして議論を進めてきた。粒子対凝縮という基本的な問題を考察する場合はこれでよいが、粒子対の構造まで立ち入って論じる場合には相互作用の距離依存性が重要になる。たとえば、 $^3\text{He}$  の原子間に働く力は近距離で強い斥力、遠距離で弱い引力である。単純な 2 体問題であれば、力がこのような距離依存性をもつ場合でも、2 体の束縛状態はスピン一重項である。しかし、フェルミ縮退した粒子系における粒子対の形成では、相互作用のフェルミ面上の成分が重要である。さらに、種々の媒質の媒介する多体的な相互作用がこれに加わると、相互作用のスピン依存性も考慮しなければならない。このような事情から、液体  $^3\text{He}$  では軌道角運動量 1 の三重項状態の対 (p ペア) が、高温超伝導体では軌道角運動量 2 の一重項状態の対 (d ペア) ができていると考えられている。この問題にはこれ以上立ち入らない。

この講義では、超流動、超伝導の問題について私が最も基本的と考える事柄に絞って話した。計算の仕方の詳細や多彩な現象については、教科書などが数多くあるから、それによって勉強していただきたいと思う。

## 文献

超伝導・超流動関係の教科書や文献は膨大で、その主要なものを紹介するだけでも、とても私の手に負える仕事ではない。ここでは私の手許にある次の 3 点だけを挙げておきたい。

- 恒藤敏彦：「超伝導・超流動」(岩波講座 現代の物理学 17)
- 恒藤敏彦：「超伝導の探究」(岩波書店)
- 山田一雄・大見哲巨：「超流動」(新物理学シリーズ 28 培風館)

以下は、このテキストを書くときに使った、私じしんの書いた本と解説である。

- 「極低温の世界」(岩波書店)
- 「低温・超伝導・高温超伝導」(パリティブックス 丸善)
- 「低温の物理 その 1～その 7」 固体物理 15(1980), 664; 732; 16(1981), 19; 17(1982), 445; 553; 18(1983), 390; 19(1984), 396.
- 「量子系の相転移—超流動とはなにか」 月刊フィジクス 7(1986), 99.
- 「超伝導の基礎概念—Basic Concepts of Superconductivity—」 固体物理 24(1989), 503.